

PÖ/SE 03 / 00956

PRV
PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

10 / 518080

16 DEC 2004

Intyg
Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Doxa Aktiebolag, Uppsala
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0201918-0
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-06-20
Date of filing

REC'D 03 JUL 2003
WIPO PCT

Stockholm, 2003-06-13

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Lina Oljeqvist
Lina Oljeqvist

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

PULVERMATERIAL, METOD ATT FRAMSTÄLLA DETSAMMA SAMT RÅPRESSKROPP AV PULVERMATERIALET SAMT ANORDNING FÖR PULVERMATERIALET

5 TEKNISKT OMRÅDE

Föreliggande uppfinning avser ett pulvermaterial, vars bindefas utgöres av ett cementbaserat system som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material. Uppfinningen avser också en räpresskropp av pulvermaterialet samt en metod vid framställning av ett keramiskt material från ett pulvermaterial. Vidare avser uppfinningen en anordning för förvaring av pulvermaterialet samt för blandning med den med bindefasen reagerande vätskan.

TEKNIKENS STÅNDPUNKT OCH PROBLEM

15 Föreliggande uppfinning relaterar till bindemedelssystem av typen hydratiserande cementsystem, särskilt cementbaserade system som innehåller kemiskt bundna keramer i gruppen som består av aluminater, silikater, fosfater, sulfater och kombinationer därav, företrädesvis med katjoner i gruppen som består av Ca, Sr och Ba. Uppfinningen har utvecklats speciellt för biomaterial med tillämpningar inom dentala och ortopediska områden men är tillämplig även för andra applikationer som cementbaserade system för konstruktionsändamål etc.

25 För dylika cementbaserade system är hållfastheten bland annat beroende av kompaktgraden hos i systemet ingående pulverkorn. Enkelt uttryckt – ju högre kompaktgrad, desto större potential att hög hållfasthet kan uppnås. Denna princip har utnyttjats vid framställning av räpresskroppar av ett pulvermaterial som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material. Se t.ex. SE 463 493, WO 00/21489 samt WO 01/76535. Ett problem är dock att materialet förlorar i formbarhet då räpresskroppen kompakterats till hög kompaktgrad direkt från ett löst pulvermaterial. I tillämpningsområdet tandfyllnadsmaterial tar detta sig uttryck som att räpresskroppen, efter det att den bringats att absorbera en liten, för hydratiseringen erforderlig mängd vätska och då den skall formas på plats i en tandkavitet, "sprätter" sönder till ett material som av tandläkaren kan upplevas som torrt och med dålig formbarhet, då han/hon trycker på detsamma med ett formningsverktyg.

Ett sätt att uppnå bättre formbarhet hos det cementbaserade systemet är att inte utforma det som en räpresskropp, utan att istället slamma upp det lösa pulvermaterialet direkt i den med bindefasen reagerande vätskan och att efter eventuell inledande dränning och kompaktering utföra slutlig dränning och kompaktering direkt i en hålighet, t.ex. en tandkavitet. Se t.ex. SE 502 987 och WO 01/76534. Problemet här är att det inte går att uppnå några högre kompaktgrader vid kompaktering direkt i en tandkavitet, vilket inverkar menligt på hållfastheten hos det keramiska materialet.

Speciellt i samband med tandfyllnadsmaterial finns det dessutom önskemål om att det färdiga keramiska materialet skall uppvisa såväl translucens som radio-opacitet (röntgenkontrast). Naturlig tand transmitterar ljus, speciellt emaljen. Det sätt som ljuset sprids genom tanden beskrivs som translucent, vilket skall skiljas från transparent. En definition av ett translucent material lyder: "Ett material som reflekterar, transmitterar och absorberar ljus. Objekt kan inte ses tydligt genom materialet när materialet placeras mellan objekten och observatören" [1]. Ett sätt att mäta translucens är att bestämma förhållandet mellan mängd reflekterat ljus med en vit bakgrund och med en svart bakgrund (ISO 9917). Ett material beskrivs som translucent om det uppvisar opacitet mellan 35 och 90%, opakt över 90% och transparant under 35%. Naturlig dentin uppvisar en opacitet av ca 70% medan naturlig emalj uppvisar en opacitet av omkring 35%.

Förstågan hos ett tandfyllnadsmaterial att efterlikna utseende hos den naturliga tanden är till stor grad beroende av att materialet är translucent. Att samtidigt uppnå translucens och radio-opacitet är två svåröreliga mål eftersom de röntgenkontrastmedel som är vanliga idag, t.ex. ZrO_2 och SnO_2 , stör translucensen. Vid ortopediska tillämpningar som t ex benutfyllnad för skadat ben eller benförlust är massor baserade på uppföringen med förhöjd hållfasthet och röntgenkontrast väsentliga.

REDOGÖRELSE ÖVER UPPFINNINGEN

Föreliggande uppföring syftar till att lösa ovanstående problem och att därvid erbjuda ett pulvermaterial, vars bindefas utgöres av ett cementbaserat system som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material, vilket pulvermaterial uppvisar såväl hög kompaktgrad som god formbarhet. Ännu ett syfte med uppföringen är att erbjuda ett dylikt material som dessutom uppvisar såväl translucens som radio-opacitet. Uppföringen syftar vidare till att erbjuda en anordning för förvaring av pulvermaterialet samt för blandning med den med bindefasen reagerande vätskan.

Dessa och andra syften uppnås medelst det uppfinningsenliga pulvermaterialet, metoden och anordningen såsom de presenteras i patentkraven.

Enligt uppfinningen föreligger pulvermaterialet i form av granuler av pulverbörd, vilka granuler uppväxer en kompaktgrad större än 55% samt en medelstorlek av 30 – 250 µm. Genom utnyttjande av dyliga mycket högkomakterade små granuler kan formning av materialet ske i ett efterföljande steg utan att formbarhetsbegränsningarna hos högkomakterade kroppar kvarstår. Underlättad formning i ett sådant efterföljande steg, såsom knäckning, extrudering, tablettslagning, ultraljud etc. kan göras med bibehållande av rörlighet i systemet med hög slutlig kompaktgrad, överstigande 55 %, företrädesvis över 60 %, än mer föredraget över 65 % och mest föredraget över 70 %.

Den uppfinningsenliga principen bygger på att ett litet granulkorn – efter granulering av en förpressad högkomakterad kropp -innehåller åtskilliga tiotals miljoner kontakter mellan ingående korn, vilka korn är i storicksordning mikrometer. När dessa små-granuler pressas samman till nya kroppar uppstår nya kontakter där dessa nya kontakter inte har samma höga kompaktgrad. Den lägre kompaktgraden i dessa nya kontakter ger förbättrad formbarhet, men den totala kompaktgraden sänks endast obetydligt av den lägre kontaktgraden i de nya kontakterna. Detta beror på att de nya kontakterna endast utgör en mycket ringa andel av totala antalet kontakter. Även om det uppstår t.ex. tusen nya kontakter så understiger dessa kontaktytor promille av de totala kontaktytorna, d.v.s. de har mycket ringa inverkan på slutlig densitet, vilken kommer att bestämmas av den högre kompaktgraden hos granuler enligt föreliggande uppfinning. Dessutom kommer kontaktzonerna mellan enskilda packade granulerna svårigen att kunna skiljas från övriga kontakter, då den generella härdningsmekanismen för system enligt uppfinningen innefattar upplösning av fast material genom reaktion med vatten, vilket leder till jonbildning, mättade lösning och utfällning av hydrat.

I ett system där cementen hydratiserar tack vare en tillsatt vätska så kommer dessutom de nya kontaktytorna att utfyllas av härdade faser, vilket innebär att homogeniteten ökar efter hydratiseringen/härdningen. Genom att slutkompaktgraden på så sätt kan höjas kommer en tätare slutprodukt att erhållas, vilket medför att hållfastheten ökar, att den erfordrade mängden radioopaka medel kan sänkas och att translucens lättare kan erhållas, samtidigt som formbarheten hos produkten är mycket god.

35

Enligt en aspekt av uppfinningen uppväxer granulerna företrädesvis en kompaktgrad större än 60 %, än mer föredraget större än 65 % och mest föredraget större än 70 %.

5 Granulerna har företrädesvis en medelstorlek av minst 30 µm, företrädesvis minst 50 µm och än mer föredraget minst 70 µm, men högst 250 µm, företrädesvis högst 200 µm och än mer föredraget högst 150 µm, medan de i granulerna ingående pulverkornen uppvisar en maximal kornstorlek mindre än 20 µm, företrädesvis mindre än 10 µm. Det
10 skall härvid noteras att det endast är en mycket ringa andel av pulverkornen som utgör korn med maximal kornstorlek. Partiklarnas storlek mäts med laserdiffraction. De hög-kompaakterade granulerna framställs genom att pulvermaterialet kompaktaras till den specificerade kompaktgraden, t.ex. genom kallisostatisk pressning, tablettpressning av tunna skikt, hydropulsteknik eller explosionskompaaktering, varefter det sålunda kom-
15 pakterade materialet granuleras, t.ex. krossas eller rids till granuler av den specificerade storleken.

Enligt en annan aspekt av uppfinningen innefattar det cementbaserade systemet kemiskt bundna keramer i gruppen som består av aluminater, silikater, fosfater, sulfater och kombinationer därav, företrädesvis med katjoner i gruppen som består av Ca, Sr och Ba. För tandfyllnadsmaterial är kalciumaluminatcement mest föredragna, varvid bindefasen lämpligen kan ha en sammansättning mellan faserna $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ och $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, gärna omkring $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (ev. i glasfas). Kalciumaluminatcementet kan också innefatta ett eller flera expansionskompenserande additiv ägnade att ge det keramiska materialet dimensionsstabilitet, såsom beskrivs i WO 00/21489.

Annan eller andra cementbindefaser i sammanlagda halter underliggande 30 vol-% utnyttjas t.ex. därvid, företrädesvis 1-20 vol-% och än mer föredraget 1-10 vol-% i kalciumaluminatcementet. Med fördel används tillsatser av vanlig Portlandcement (OPC-cement) eller finkristallin kiseldioxid. Vidare är det önskvärt att det keramiska materialet upptar en hårdhet av minst 50 HV, i hydratiserat tillstånd, företrädesvis minst 100 HV och än mer föredraget 120-200 HV.

30 Enligt en annan aspekt av uppfinningen uppvisar det av pulvermaterialet bildade keramiska materialet en translucens motsvarande 35 – 90%, företrädesvis 40 – 85% och ån-
mer föredraget 50 – 80% opacitet, i hydratiserat tillstånd. Det är föredraget att granu-
lerna innehåller ett tillsatsmedel som är ägnat att ge det keramiska materialet radio-
opacitet, med samtidigt bibehållen eller förhöjd translucens hos det keramiska mate-
riale.

35 Enligt ännu en aspekt av uppfinningen kan granulerna därför, förutom bindefasen, även innehålla upp till 50 %, företrädesvis 10-40 % och än mer föredraget 20-35 vol-% av ett eller flera tillsatsmaterial som företrädesvis uppvisar ett brytningsindex i synligt ljus

som avviker högst 15 %, företrädesvis högst 10 % och än mer föredraget högst 5 % från bindefasens brytningsindex då bindefasen är hydratiserad. Likheten i brytningsindex mellan bindefasen och tillsatsmaterialet möjliggör att translucens kan uppnås. Det är föredraget att tillsatsmaterialet utgöres av glaspartiklar, företrädesvis partiklar av silikatglas, varvid sagda tillsatsmaterial företrädesvis innehåller en atomtyp med densitet över 5 g/cm^3 , d.v.s. tungmetaller från V och uppåt i det periodiska systemet, företrädesvis Ba, Sr, Zr, La, Eu, Ta och/eller Zn. En fördel med utnyttjande av ett tillsatsmedel som innehåller barium och/eller strontium är att eftersom barium och strontium ligger i samma atomgrupp som kalcium, så kan barium och/eller strontium gå in i bindefasen och ersätta kalcium på vissa ställen. Då glas med tunga atomer utnyttjas kan translucens uppnås samtidigt med radioopacitet. Exempel på tillsatsmaterial som uppfyller ett eller flera av de angivna kraven är: silikatglas, barium aluminium-borsilikatglas, barium aluminiumfluorosilikatglas, bariumsulfat, bariumfluorid, zirconium-zink-strontium-borsilikatglas, apatit, fluorapatit och liknande material. I dessa material kan barium vara utbytt mot strontium och materialen kan även innehålla fluor.

Det är också tänkbart att sagda tillsatsmaterial innehåller en translucensbidragande glasfas som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material. Tillsatsmaterialet är således reaktivt. En stor fördel är att om tillsatsmaterialet är uppbyggt av samma grundämnen som pulvermaterialets bindefas, så har de samma eller huvudsakligen samma brytningsindex, vid alla våglängder. Företrädesvis innehåller sagda tillsatsmaterial i glasfas kalciumaluminat i glasfas, lämpligen med en sammansättning mellan faserna $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ och $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, gärna omkring $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, samt företrädesvis även en stabilisator anpassad att dämpa reaktionen med vätskan. Enligt en annan utföringsform kan sagda tillsatsmaterial i glasfas innehålla glasjonomerglas, d.v.s glas som är kända för användning i glasjonomercement, företrädesvis i en halt underligande 25 vol-%, än mer föredraget underligande 15 vol-% och ännu mer föredraget underligande 10 vol-%.

Alternativt eller i kombination kan tillsatsmaterialet innehålla bioaktiva eller bioresorbbara material.

Tillsatsmaterialet kan vidare uppvisa vilken morfologi eller form som helst, inkluderande: sfärer, regelbundna eller oregelbundna former, fibrer, whiskers, plattor eller liknande. Partiklar av tillsatsmaterialet bör vara mindre än $20 \mu\text{m}$, företrädesvis mindre än $10 \mu\text{m}$, ännu mer föredraget mindre än $5 \mu\text{m}$. Det är dock också tänkbart att tillverka

tillsatsmaterialet i form av glasfibrer, på i sig känt sätt, för utnyttjande som tillsatsmaterial enligt föreliggande uppfinning.

Enligt en annan aspekt av uppfinningen föreligger de uppfinningsenliga granulerna i en komposition som innehåller upp till 50 %, företrädesvis 5-30 % och än mer föredraget 10-20 vol-% icke förkompakterat pulvermaterial, företrädesvis av samma cementbase-rade system som pulvermaterialet i granulerna, varvid resten eller huvudsakligen resten utgöres av granulerna. Det icke förkompakterade pulvermaterialet uppvisar lämpligen en maximal kornstorlek mindre än 20 µm, företrädesvis mindre än 15 µm och än mer föredraget mindre än 10 µm. Det icke förkompakterade pulvermaterialet kan vidare innehålla upp till 40 %, företrädesvis 5-30 % och än mer föredraget 10-20 % av ett fillermaterial, företrädesvis ett hållfasthetshöjande fillermaterial i form av plattor, fibrer eller whiskers, vilket fillermaterial företrädesvis uppvisar ett brytningsindex i synligt ljus som avviker högst 15 %, företrädesvis högst 10 % och än mer föredraget högst 5 % från bindefasens brytningsindex då bindefasen är hydratiserad. Fillermaterialet kan utgöras av någon av ovan nämnda typer av tillsatsmaterial eller kan vara rent hållfasthetshöjande, men skall lämpligen inte avvika mer i brytningsindex från bindefasen än vad som angivits ovan. Exempel på material är silikatglas, Al_2O_3 och $\text{CaO}\text{-SiO}_2$. Dylika rent hållfasthetshöjande fillermaterial kan naturligtvis också utnyttjas i själva granulerna, företrädesvis i ovan angivna halter.

Dessutom kan fillern vara tillsatt för att verka för att ge radio-opacitet enligt sid 4.

Pulvermaterialet enligt uppfinningen kan utformas som en räpresskropp, vilken har en genomsnittlig kompaktgrad större än 55 %, företrädesvis större än 60 %, än mer föredraget större än 65 % och mest föredraget större än 70 %. Räpresskroppen uppvisar lämpligen ett största mått av maximalt 8 mm och ett minsta mått av minimalt 0,3 mm, varvid dess diameter eller bredd är 1-8 mm, företrädesvis 2-5 mm, och dess höjd är 0,3-5 mm, företrädesvis 0,5-4 mm. För andra aspekter avseende räpresskroppar hänvisas till WO 01/76535, vars innehåll innefattas här genom referens.

Enligt en annan utföringsform av uppfinningen kan materialet uppslammas i en med bindefasen reagerande vätska, varefter den uppkomna slamman dräneras och kompakteras innan materialet tillåts att härla genom reaktion mellan bindefasen och kvarvarande vätska. Den slutliga kompaktering utföres lämpligen till en kompaktgrad större än 55 %, företrädesvis större än 60 %, än mer föredraget större än 65 % och mest föredraget större än 70 %. Förutom som tillämpningar som tandfyllnadsmaterial eller

5 ortopediska massor kan användningsområden som substrat/avgjutningsmaterial för elektronik, mikromekanik, optik och inom biosensorteknik ses. Miljöaspekterna ger dessutom materialet en stort användningsområde för ytterligare en tillämpning, nämligen som organiskt spackel. För andra aspekter avseende metoden med uppslammning hänvisas till WO 01/76534, vars innehåll innefattas här genom referens.

10 Enligt ännu en utföringsform kan materialet, företrädesvis endast i form av granuler inklusive eventuella tillsatsmaterial, eller möjliga granuler och icke förkompakterat pulvermaterial enligt ovan, blandas med en med bindefasen reagerande vätska, varefter den uppkomna slamman sprutas direkt in i en kavitet som skall fyllas. Vätskan innehållar lämpligen vatten samt accelerator, dispergeringsmedel och/eller vätskereducerande medel (eng. superplasticizer) i syfte att erhålla lämplig konsistens på slamman. Acceleratorn påskyndar hydratiseringsreaktionen och utgöres företrädesvis av ett salt av en alkalinmetall. Mest föredraget utnyttjas ett salt av lithium, t.ex. lithiumklorid eller lithiumkarbonat. Det vätskereducerande medlet utgöres föredraget av en lignosulfonat och/eller citrat, EDTA och/eller hydroxykarboxylinnehållande föreningar, PEG eller ämnen med PEG-innehållande enheter. Accelerator, dispergeringsmedel och/eller vätskereducerande medel kan naturligtvis även utnyttjas i utföringsformen där slamman dräneras och kompaktaras samt i utföringsformen där materialet kompakteras till en räpresskropp, varvid denna räpresskropp bringas att absorbera vätskan då det keramiska materialet skall framställas.

FIGURBESKRIVNING

- 25 Fig. 1 visar en anordning enligt en första utföringsform, för förvaring av pulvrmaterialet samt för blandning med den med bindefasen reagerande vätskan.
- Fig. 2 visar en anordning enligt en första utföringsform, för förvaring av pulvrmaterialet samt för blandning med den med bindefasen reagerande vätskan.

30 Anordningen 10 i Fig. 1 är anpassad för förvaring av granuler enligt uppfinitionen samt den med bindefasen reagerande vätskan. Närmare bestämt förvaras en förutbestämd mängd granuler i en första kammare 1 och en mängd vätska som är anpassad till mängden granuler och till önskat W/C-förhållande förvaras i en andra kammare 2. Storlek, form och fyllnadsgrad kan variera hos kammarna, varvid vanligen fyllnadsgraden är nära 100%. Kammarna 1, 2 är förbundna till varandra medelst en kanal 5, vilken dock är försedd med en förlutning 3 (t.ex. ett membran) vid förvaring. I den första kammaren 1 föreligger företrädesvis ett lägre tryck än i den andra kammaren 2. Då ett kemiskt bundet keramiskt material skall framställas av granulerna

och vätskan, bryts förslutningen 3 och vätskan kan rinna från den andra kammaren 2 in i den första kammaren 1, med eventuell tryckskillnad som drivkraft eller med hjälp av sammanpressning av den andra kammaren 2 och/eller med hjälp av gravitationen. Vätsketillförselet sker således i ett slutet rum.

5 Atminstone den första kammaren 1 är utformad med väggar 4 av ett väggmaterial som tillåter mekanisk bearbetning av granuler/vätska genom dessa väggar 4. Lämpligen utgöres den första kammaren 1 av en flexibel påse. Även den andra kammaren kan vara utformad av samma material, varvid förslutningen 3 t.ex. kan utgöras av en försegling i form av en svets mellan de båda kammarna. Den mekaniska bearbetningen kan t.ex. utgöras av knädning, valsning, handtryckning etc. Materialet överförs sedan till ett system anpassat till applicering.

10 Fig. 2 visar en andra utföringsform av en anordning enligt uppfinningen. I anordningen 15 20 är den andra kammaren 2 anordnad inuti den första kammaren 1. Den andra kammaren 2 har väggar 6 i form av eller innehållande ett membran och inrymmer förutom vätskan en kula 7 (t.ex. plastkula). Genom att skaka hela anordningen 20 slås membranet sönder av kulan. Även här föreligger företrädesvis en tryckskillnad mellan kammare 1 och 2. Naturligtvis kan anordningen även utföras så att den första kammaren 20 med granulerna är anordnad inuti den andra kammaren med vätskan. Genom skakningen och tryckskillnaden sker i vilket fall som helst en blandning av vätskan och materialet till en pasta. Pastan appliceras sedan genom en spruta, i en kavitet som skall fyllas med materialet.

25 Anordningen enligt uppfinningen lämpar sig speciellt för förvaring, distribution och beredning av materialet då materialet utgöres av ett dentalt eller ortopediskt material, men kan även utnyttjas för andra tillämpningar.

EXEMPEL 1

30 En serie försök utfördes för att studera inverkan av kompaktgrad och storleken av granuler på böjhållfastheten av hydratiserat material.

Råvaror

Kalciumaluminat av fasen CA, wollastonitfibrer ($\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2$, CS), dentalglas

35

Exemplet nedan beskriver

a) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från pulver.

- 5 b) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från pulver med wollastonitfibrer.
- c) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från granuler av storleken 50 μm samt kompaktgraden 60%.
- d) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från granuler av storleken 150 μm samt kompaktgraden 60%.
- e) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från granuler av storleken 50 μm samt kompaktgraden 70%.
- f) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från granuler av storleken 150 μm samt kompaktgraden 70%.
- 10 g) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från granuler av storleken 100 μm samt kompaktgraden 65%.

15 Sammansättningen och kornstorleken av pulverblandningarna i exempel a-g var:
CA av en maximal kornstorlek av 13 mikrometer och en medel kornstorlek av 3,5 mikrometer samt 15 vol-% CS fibrer av med maximal längd av 10 mikrometer och en diameter av 0,5 mikrometer samt 25 vol.% av radioopakt dentalglas.

20 Pulver för exempel a-g blandades i en kulkvarn med inerta malkulor av kiselnitrid med fyllnadsgrad 35 %. Som malvätska används isopropanol. Efter avdrivning av lösningsmedlet kallisostatpressades pulvren för c och d vid 204 MPa till en kompaktgrad av 60%. Pulvren för e och f vid 307 MPa till 70% kompaktgrad samt g vid 254 MPa till 65% kompaktgrad. Det pressade pulvren c-g krossades sedan till granuler av respektive storlek angiven ovan. Granulblandningarna blandades sedan med vätska bestående av vatten, LiCl, dispergeringsmedel samt vätskereducerande medel till ett vatten/cement förhållande av 0,20 (viktsförhållande) i form av en pasta. Materialen hölls därefter fuktade vid 37 °C i en vecka före mätningar av böjhållfastheten med en bi-axial geometri (kula på tre kular) [1]. Resultaten redovisas i tabell 1.

Tabell 1. Böjhållfasthet för de olika blandningarna.

Prov	Böjhållfasthet (MPa)
A	30
B	49
C	82
D	95
E	124
F	140
G	132

Resultaten visar att en ökad hållfasthet för materialet kan erhållas genom att granuler är utgångspunkt vid framställning av materialet istället för pulver. Fibertillsats ger också en viss hållfasthetsökning.

EXEMPEL 2

En serie försök utfördes för att studera inverkan av kompaktgrad på böjhållfastheten av hydratiserat material.

Råvaror

Kalciumaluminat av fasen CA, wollastonit fibrer (CaO-SiO₂, CS), dentalglas

Exemplet nedan beskriver

- a) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från pulver.
- b) Böjhållfasthet av hydratiserat material framställt från granuler.

Sammansättningen och kornstorleken av pulverblandningarna i exempel a-b var: CA av en maximal kornstorlek av 13 mikrometer och en medel kornstorlek av 3,5 mikrometer samt 15 vol-% CS fibrer av med maximal längd av 10 mikrometer och en diameter av 0,5 mikrometer samt 25 vol-% av radioopakt dentalglas.

Pulvren för exemplen blandades i en kulkvarn med inerta malkulor av kiselnitrid med fyllnadsgrad 35 %. Som malvätska används isopropanol. Efter avdrivning av lösningsmedlet kallisostatpressades pulvret för b vid 204 MPa till en kompaktgrad av 60%. Det pressade pulvret b krossades sedan till granuler av 100 mikrometers storlek. Granulerna blandades sedan med vätska bestående av vatten, LiCl, dispergeringsmedel samt vätskereducerande medel till ett vatten/cement förhållande av 0,19 (viktsförhållande) i

form av en pasta. Från pastan framställdes cylindriska provkroppar. Från pulverblandningen framställdes räpresskroppar med en kompaktgrad av 60% genom kallisostatisk pressning, vilka vättes med en svag LiCl-lösning. Materialen hölls därefter fuktade vid 37 °C i en vecka före mätningar av böhjhållfastheten med en bi-axial geometri (kula på tre kular) [1]. Resultaten redovisas i tabell 1.

Tabel 1. Böjhållfasthet för de olika blandningarna.

Prov	Böjhållfasthet (MPa)
A	104
B	102

Resultaten visar att en lika hög hållfasthet för materialet kan erhållas genom att räpresskroppen framställs från förkompakterade granuler som genom pressning till färdig form.

Uppfinningen är ej begränsad till de beskrivna utföringsformerna utan kan varieras inom ramen för patentkraven.

Referenser

1. Lemire, Burk, Color in dentistry, J. M. Ney Company (1975)
 2. S. Ban, K. J. Anusavice, Influence on test method on failure stress of brittle dental materials, *J Dent Res* 69(12):1791-1799, December, 1990.

20

PATENTKRAV

1. Pulvermaterial, vars bindefas utgöres av ett cementbaserat system som upptäcks förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material, kännetecknat av att det föreligger i form av granuler av pulverböna, vilka granuler upptäcker en kompaktgrad större än 55 % samt en medelstorlek av 30 – 250 µm.
2. Pulvermaterial enligt krav 1, kännetecknat av att sagda granuler upptäcker en kompaktgrad större än 60 %, företrädesvis större än 65 % och än mer föredraget större än 70 %.
3. Pulvermaterial enligt krav 1 eller 2, kännetecknat av att sagda granuler upptäcker en medelstorlek av minst 50 µm, företrädesvis minst 70 µm, men högst 200 µm, företrädesvis högst 150 µm.
4. Pulvermaterial enligt något av ovanstående krav, kännetecknat av att sagda pulverböna upptäcker en maximal kornstorlek mindre än 20 µm, företrädesvis mindre än 10 µm.
5. Pulvermaterial enligt något av ovanstående krav, kännetecknat av att det cementbaserade systemet innehåller cement i gruppen som består av aluminater, silikater, fosfater, sulfater och kombinationer därav, företrädesvis med kationer i gruppen som består av Ca, Sr och Ba.
6. Pulvermaterial enligt något av ovanstående krav, kännetecknat av att sagda granuler även innehåller upp till 50 %, företrädesvis 10-40 % och än mer föredraget 20-35 % av ett eller flera tillsatsmaterial som upptäcker ett bryningsindex i synligt ljus som avviker högst 15 %, företrädesvis högst 10 % och än mer föredraget högst 5 % från bindefasens bryningsindex då bindefasen är hydratiserad.
7. Pulvermaterial enligt krav 6, kännetecknat av att sagda tillsatsmaterial utgörs av glaspartiellor, företrädesvis partiellor av silikatglas, varvid sagda tillsatsmaterial företrädesvis innehåller en atomtyp med densitet över 5 g/cm³, företrädesvis tungmetaller från V och uppåt i det periodiska systemet, och än

mer föredraget Ba, Sr, Zr, La, Eu, Ta och/eller Zn.

- 5 8. Pulvermaterial enligt krav 6, kännetecknat av att sagda tillsatsmaterial innehåller en glasfas som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material.
- 10 9. Pulvermaterial enligt något av ovanstående krav, kännetecknat av att sagda granuler föreligger i en komposition som innehåller upp till 50 %, företrädesvis 5-30 % och än mer föredraget 10-20 % icke förkompakterat pulvermaterial, företrädesvis av samma cementbaserade system som pulvermaterialet i granulerna.
- 15 10. Pulvermaterial enligt krav 9, kännetecknat av att det icke förkompakterade pulvermaterialet uppvisar en maximal kornstorlek mindre än 20 µm, företrädesvis mindre än 15 µm och än mer föredraget mindre än 10 µm.
- 20 11. Pulvermaterial enligt krav 9, kännetecknat av att det icke förkompakterade pulvermaterialet innehåller upp till 40 %, företrädesvis 5-30 % och än mer föredraget 10-20 % av ett fillermaterial, företrädesvis ett hållfasthetshöjande fillermaterial i form av plattor, fibrer eller whiskers, vilket fillermaterial företrädesvis uppvisar ett brytningsindex i synligt ljus som avviker högst 15 %, företrädesvis högst 10 % och än mer föredraget högst 5 % från bindefasens brytningsindex då bindefasen är hydratiserad.
- 25 12. Råpresskropp, kännetecknad av att den är uppbyggd av ett pulvermaterial enligt något av föregående krav och att den har en genomsnittlig kompaktgrad större än 55 %, företrädesvis större än 60 %, än mer föredraget större än 65 % och mest föredraget större än 70 %.
- 30 13. Metod vid framställning av ett keramiskt material från ett pulvermaterial vars bindefas utgörs av ett cementbaserat system som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till sagda kemiskt bundet keramiskt material, kännetecknad av att sagda pulvermaterial kompaktas till en kompaktgrad större än 55 %, varefter det finfördelas till granuler av pulverbörd, vilka granuler uppvisar en medelstorlek
- 35

av 30 – 250 µm.

14. Metod enligt krav 13, kännetecknat av att pulvermaterialet utgöres av ett pulvermaterial enligt något av kraven 1-11.

5

15. Metod enligt krav 13, kännetecknat av att sagda granuler blandas med upp till 50 %, företrädesvis 5-30 % och än mer föredraget 10-20 % icke förkom-pakterat pulvermaterial av samma cementbaserade system som pulvermaterialet i granulerna.

10

16. Metod enligt något av kraven 13-15, kännetecknat av att materialet kompaktaras till en räpresskropp som uppväxlar en genomsnittlig kompaktgrad större än 55 %, företrädesvis större än 60 %, än mer föredraget större än 65 % och mest föredraget större än 70 %.

15

17. Metod enligt något av kraven 13-15, kännetecknat av att materialet uppslammas i en med bindefasen reagerande vätska, varefter den uppkomna slamman/pastan dräneras och kompaktaras innan materialet tillåts att härdas genom reaktion mellan bindefasen och kvarvarande vätska, vilken kompaktering företrädesvis utföres till en kompaktgrad större än 55 %, företrädesvis större än 60 %, än mer föredraget större än 65 % och mest föredraget större än 70 %.

20

25

18. Metod enligt något av kraven 13-15, kännetecknat av att en med bindefasen reagerande vätska fördelar i sagda granuler, varefter en uppkommen pasta appliceras i ett utrymme som skall fyllas med det keramiska materialet.

19. Metod enligt krav 18, kännetecknat av att vätskan tillförs sagda granuler, som därefter sammanpressas genom kavling, valsning, knädning eller handpres-sning till en pasta som appliceras genom packning eller sprutning i utrymmet, som skall fyllas med det keramiska materialet.

30

20. Metod enligt något av kraven 13-19, kännetecknat av att sagda med bindefasen reagerande vätska innehåller vatten samt accelerator, dispergerings-medel och/eller vätskereducerande medel.

35

21. Anordning (10, 20) för förvaring av ett pulvermaterial och blandning av detsamma med en vätska, kännetecknad av att sagda anordning innehåller

en första kammare (1) vilken innehåller granuler enligt något av kraven 1-11, samt en andra kammare (2) vilken innehåller sagda med bindefasen reagerande vätska, samt en öppningsbar förslutning (3, 6) mellan kammarna (1, 2).

- 5 22. Anordning enligt krav 21, kännetecknad av att ett större tryck föreligger i den andra kammaren (2) än i den första kammaren (1).
- 10 23. Anordning enligt krav 21 eller 22, kännetecknad av att åtminstone den första kammaren (1) har väggar (4) av ett väggmaterial som tillåter bearbetning av pulvermaterialet genom väggarna (4).

SAMMANFATTNING

Pulvermaterial, vars bindefas utgöres av ett cementbaserat system som uppvisar förmåga att efter genomdränkning med en med bindefasen reagerande vätska hydratisera till ett kemiskt bundet keramiskt material. Enligt uppfinitionen föreligger pulvermaterialet i form av granuler av pulverbörd, vilka granuler uppvisar en kompaktgrad större än 55 % samt en medelstorlek av 30 – 250 µm. Uppfinningen avser också en räpresskropp av pulvermaterialet samt en metod vid framställning av ett keramiskt material från ett pulvermaterial. Uppfinningen avser även en anordning för pulvermaterialet.

HOCHSPEZIALISIERT

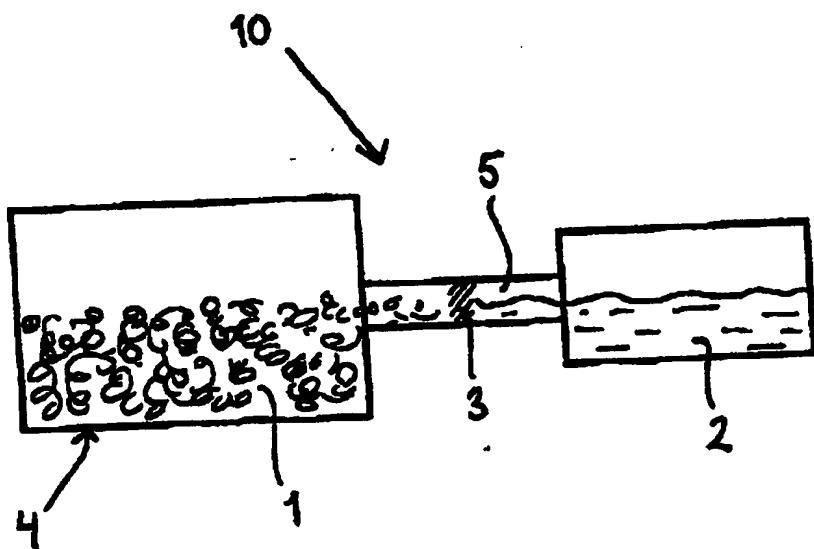


Fig. 1

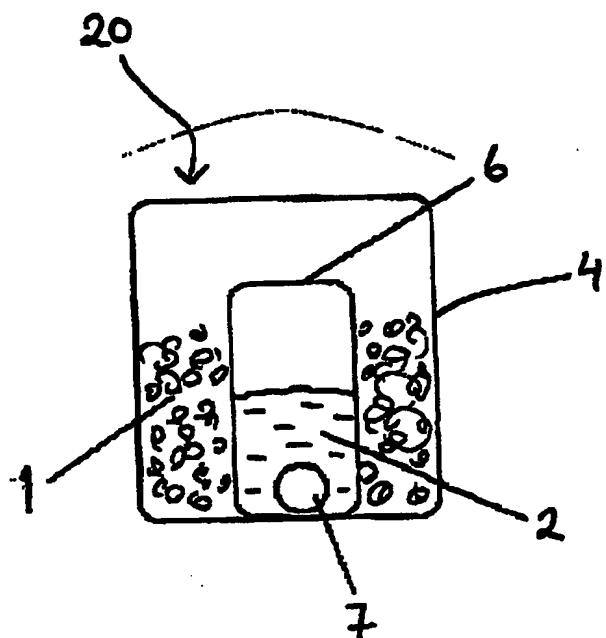


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.